

**Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
Институт Биомедицинских Систем и Биотехнологий**

На правах рукописи

**ПОЛЯКОВ ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**Разработка полиимидных композиционных материалов для  
эндопротезирования с использованием аддитивных технологий**

Направление подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

---

*Код и наименование*

Направленность 03.06.01\_12 «Биофизика»

---

*Код и наименование*

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы  
(диссертации)

Автор работы: Поляков И. В.  
Научный руководитель: д.ф-м.н., доц., Юдин В. Е.

Санкт-Петербург – 2022

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей школе биомедицинских систем и технологий Института биомедицинских систем и биотехнологий на базе научно-исследовательской лаборатории «Полимерные материалы для тканевой инженерии и трансплантологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШБСиТ:

– *Власова Ольга Леонардовна* –,  
д.ф.-м.н., доц.

Научный руководитель:

– *Юдин Владимир Егеньевич* –,  
д.ф.-м.н., доц.

Рецензент:

– *Малафеев Константин Вадимович* –,  
к.т.н.

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

Оглавление	
Введение .....	4
Актуальность темы исследования .....	4
Степень разработанности темы исследования .....	6
Цели и задачи .....	10
Научная новизна .....	10
Теоретическая и практическая значимость работы .....	11
Методология и методы исследования .....	12
Положения, выносимые на защиту .....	12
Личный вклад автора .....	13
Достоверность результатов .....	13
Апробация результатов диссертационного исследования .....	14
Публикации .....	14
Содержание работы .....	14
Введение .....	14
Первая глава .....	14
Вторая глава .....	14
Третья глава .....	16
Четвертая глава .....	25
Пятая глава .....	29
Заключение .....	36
Список опубликованных работ .....	36
Список литературы .....	38

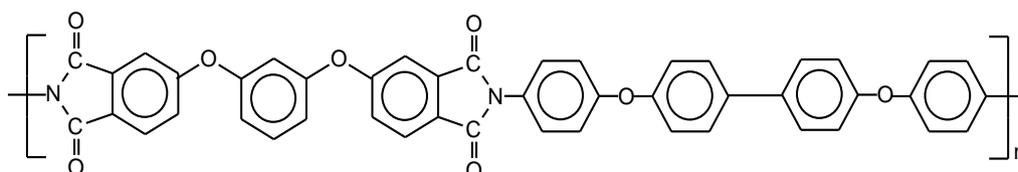
## **Введение**

### ***Актуальность темы исследования***

Моделирование методом послойного наплавления (Fused Deposition Modeling, FDM) является наиболее популярным методом среди аддитивных технологий [1,2]. Частоту применения метода FDM можно объяснить низкой стоимостью печатного оборудования, простотой обслуживания и в то же время возможностью получения высококачественных деталей сложной конфигурации. Одной из основных проблем технологии FDM для функционального применения являются низкие механические свойства получаемых изделий по сравнению с традиционными методами производства, такими как экструзия или литье под давлением. Это связано с неизбежным наличием пор из-за послойного нанесения материала [3,4], недостаточной адгезией между слоями, а также склонностью термопластичных полимеров к усадке при охлаждении во время печати [5]. Для улучшения механических характеристик этих изделий существует два основных решения: использование новых материалов или модификация существующих [6,7]. В настоящее время в FDM-печати чаще всего задействуют такие полимеры, как АБС-пластик (акрилонитрил бутадиен стирол) и полилактид, а также полиамиды, обладающие достаточно невысокими механическими характеристиками (их прочность не превышает 60 МПа). Для повышения прочностных характеристик необходимо использовать высокопрочные суперконструкционные термопластичные полимеры. Материалы, получаемые из суперконструкционных термопластов, отличаются не только высокими прочностными характеристиками, но и обладают повышенной термо- и теплостойкостью, трещиностойкостью, морозостойкостью, химстойкостью, огнестойкостью и рядом других характеристик. Изделия, полученные из такого класса термопластов, обеспечивают стабильную работу различных изделий при высоких температурах [8]. Полиимиды используются в производстве конструкционных материалов, покрытий в аэрокосмической промышленности, основ гибких печатных плат, а также являются перспективными конструкционными материалами для биомедицинских целей,

благодаря таким эксплуатационным характеристикам, как термостойкость, химическая стабильность, гидрофобность и биоинертность [9].

Одним из перспективных термопластичных полиимидов является частично кристаллический полиимид Р-ОДФО на основе диангида Р: 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола и диамина ОДФО: 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенил) (Рис. 1)



**Рисунок 1.** Химическая структура полиимида Р-ОДФО.

Температура стеклования Р-ОДФО составляет около 205 °С, температура плавления - около 318 °С [10]. Основной особенностью полиимида Р-ОДФО является способность к контролируемой кристаллизации и перекристаллизации при низкой вязкости расплава (до 1000 Па·с при 360 °С), что способствует его обработке традиционными методами, подходящими для термопластов (литье под давлением, экструзия, горячее прессование и т.д.). Способность к кристаллизации из расплава позволяет повысить фактическую температуру эксплуатации, износостойкость, химическую стойкость и ряд других эксплуатационных характеристик изделий. Чтобы увеличить скорость кристаллизации, можно добавлять некоторые нуклеанты, например различные углеродные наночастицы [11].

Наряду с использованием высокотехнологичных термопластов эффективным способом улучшения процесса 3D-печати и характеристик получаемых изделий является введение в полимерный материал наполнителей различных размеров [12,13]. Композитные материалы используются для достижения желаемых механических и функциональных свойств благодаря улучшению матричного материала путем добавления частиц, волокон или наноматериалов [14–16].

Одной из наиболее актуальных областей применения высокотехнологичных полимеров в аддитивных технологиях является медицина. В настоящее время нержавеющая сталь, титан и их сплавы чаще всего используются для изготовления

эндопротезов из-за их хорошей коррозионной стойкости, высоких механических свойств и хорошей биосовместимости. Однако очевидными скрытыми опасностями являются вредность высвобождаемых ионов металлов и рентгеноконтрастность металлических сплавов *in vivo*. Другой серьезной проблемой является несоответствие модуля упругости между металлом и окружающей костной тканью, что может вызвать стресс-скрининг после операции, приводящий к резорбции кости [17]. Но этих рисков можно избежать, заменив металлы прочными биосовместимыми полимерами. В последние годы полиэфирэфиркетон (PEEK), являющийся высокоэффективным полукристаллическим термопластичным структурным полимером, был признан подходящей заменой металлическим имплантатам, главным образом потому, что модуль упругости PEEK (3-4 ГПа) намного ближе к модулю кортикальной кости человека (6-30 ГПа), что намного ниже, чем модуль упругости титана и его сплавов (более 100 ГПа) [18].

#### ***Степень разработанности темы исследования***

За последнее десятилетие полимерным нанокомпозитам уделялось большое внимание, как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях, из-за возможности управления эксплуатационными свойствами материалов путем добавления нанополнителей. Причина этого заключается в том, что нанонаполнители имеют значительно более высокое отношение площади поверхности к объему по сравнению с микро- и макрополнителями [19]. В частности, включение углеродных нанотрубок и нановолокон оказывает положительное влияние на механические характеристики изделий, повышая модуль упругости и предел прочности при растяжении [20].

В исследовании [21] сравнивалось поведение аморфного полиэфиримида (ODPA-P3) с полукристаллическим (BPDA-P3) при введении одностенных углеродных нанотрубок ОСУНТ; 0,1–4,4 об.%). Испытания на растяжение показали, что предел текучести одинаков для обоих полиимидов при нагрузке ОСУНТ до 0,3%. Выше этой концентрации предел текучести для нанокомпозитов BPDA-P3 оставался постоянным, тогда как для нанокомпозитов ODPA-P3 он

увеличился с 80 до 126 МПа (1,2%). В работе [22] было показано влияние углеродных нановолокон в виде VGCF (vapor grown carbon fiber) на механические свойства образцов полиэфиримида, полученных FDM-методом. Введение 1 масс.% VGCF в полиэфиримид увеличивает прочность и модуль упругости напечатанных образцов, и эти значения приближаются к значениям образцов из чистого полиэфиримида, полученных литьем под давлением. В [23] было отмечено, что с увеличением массовой доли углеродных нановолокон, включенных в АБС-пластик, прочность на растяжение образцов, напечатанных FDM, также увеличивается. Введение 2 масс.% углеродных нановолокон в АБС-матрицу привело к увеличению прочности на 40% по сравнению с чистым АБС. Аналогичным образом, увеличение прочности на 26,1% наблюдалось для АБС с 1% углеродных нановолокон. Авторы в [24] добились увеличения прочности и модуля упругости для печатных образцов АБС, заполненных VGCF, на 39% и 60% соответственно по сравнению с АБС без наполнителя. В статье [25] сообщается, что прочность на разрыв напечатанных образцов увеличилась почти в 3 раза при добавлении 7 масс.% многостенных углеродных нанотрубок в АБС.

В основном, повышение прочности при внедрении наночастиц в объем полимера объясняется структурной организацией частиц в матрице, их дополнительной ориентацией во время печати, что обеспечивает небольшой армирующий эффект. Увеличению модуля упругости способствует увеличение жесткости изделий, поскольку частицы ограничивают подвижность макромолекулярных цепей. Кроме того, хорошо диспергированные наполнители имеют больше возможностей для физического или химического связывания с макромолекулярными цепями благодаря их большой площади поверхности и высокой поверхностной энергии. В результате, когда начинают образовываться трещины, происходит эффективная передача напряжений между полимером и нанополнителями.

Если говорить о микронаполнителях, то короткие волокна с высокой степенью анизотропии чаще всего используются для модификации полимерной матрицы материалов для FDM [26]. Стекловолокна и углеродные волокна чаще

всего используются для модификации полимерной матрицы материалов для FDM [27,28]. Углеродные волокна в некотором роде уникальны среди армирующих волокон. Доля их использования в производстве композиционных материалов постоянно растет, что объясняется высоким уровнем их свойств. Углеродные волокна имеют самый большой модуль упругости среди других волокон и превосходят все термостойкие волокна по определенным параметрам.

Данные в [29] показали, что напечатанные образцы РЕЕК с армированным углеродным волокном обладают значительно большей прочностью, чем чистый РЕЕК, при испытаниях на растяжение и изгиб. Предел прочности при растяжении РЕЕК с 5 масс.% углеродных волокон (CF) составил 101 МПа. Результаты в [30] предполагают, что добавление углеродного волокна или стекловолокна в РЕЕК может значительно увеличить прочность на растяжение и изгиб, но в то же время уменьшить деформацию при разрыве. Содержание волокна в 5 масс.% увеличивает предел прочности при растяжении до 94 МПа. Исследование [31] показало, что напечатанные образцы на основе АБС с содержанием углеродного волокна 5 масс.% имели самую высокую среднюю прочность на разрыв, а образец с содержанием углеродного волокна 7,5% имел самое высокое среднее значение модуля упругости. Предел прочности при растяжении и модуль упругости образцов с содержанием углеродного волокна 5% и 7,5% увеличились на 22,5% и 30,5% соответственно. В то же время, по сравнению с образцом, изготовленным из чистого пластика, композитный образец с содержанием углеродного волокна 5% обладал большей прочностью на изгиб, модулем упругости при изгибе и вязкостью разрушения.

Продукты, изготовленные FDM на основе высокоэффективных полимеров, могут быть использованы в самых разных областях. Например, в аэрокосмической и автомобильной промышленности для производства прочных и легких изделий сложной формы, таких как воздуховоды, детали турбин, элементы аэродинамики. Aurora Flight Sciences, специализирующаяся на беспилотных летательных аппаратах (БПЛА), в сотрудничестве со Stratasys создала БПЛА из полиэфиримида ULTEM, используя 80% деталей, напечатанных FDM [32]. В другом исследовании

сообщается о наноспутниках для космического применения, напечатанных на основе РЕЕК. Более того, исследователи создали радиационно-экранирующие материалы. Их исследование показало, что FDM-печать композитов РЕЕК позволяет создавать более дешевые и легкие экраны, которые обеспечивают большую защиту от низкоэнергетических гамма-лучей, чем от высокоэнергетических. [33].

Потенциальное применение суперконструкционных термопластов в медицине также активно исследуется. Целью работы [34] было сравнение цитотоксичности полиэфирэфиркетона (РЕЕК) и полиэфиркетонкетона (РЕКК) с традиционными материалами для стоматологических имплантатов и абатментов, а именно титановым сплавом (Ti-6Al-4V) и тетрагональным поликристаллом диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (Y-TZP). Согласно анализу клеточной цитотоксичности и экспрессии генов провоспалительных цитокинов, различий между материалами выявлено не было. Поверхность РЕЕК, где культура фибробластов показала наилучшую метаболическую активность клеток, выглядит как более перспективный материал для абатмента имплантата. В [35] серия композитов РЕЕК с различным содержанием углеродных волокон (25%, 30%, 35%, 40% - масс.%) была успешно получена методом литья под давлением. Оценка механических свойств показала, что композиты CF-РЕЕК обладают более высокой прочностью на изгиб, прочностью на сжатие и твердостью, чем чистый РЕЕК, но более низкой ударной вязкостью. Модуль упругости композитов CF-РЕЕК был гораздо ближе к человеческим костям, чем к металлам. В работе [36] были исследованы структурные изменения имплантатов, закрепленных на модели черепа из спеченного полиамида, под воздействием механических напряжений в четырех упрощенных моделях. В упрощенной модели с квазистатической нагрузкой оба имплантата выдерживали силы, превышающие те, которые способны вызвать переломы черепа.

В работе [37] цитотоксичность образцов на основе полиэфиримида, модифицированного нановолокнами в качестве VGCF, была исследована с помощью МТТ-теста. Образцы, изготовленные как из чистого полиимида, так и с

добавлением 1 масс.% VGCF, не оказывали негативного влияния на культуру фибробластов человека, что может указывать на их биоинертность. Эти материалы обладают хорошей адгезией клеток к поверхности и имеют подходящие условия для пролиферативной активности клеток.

### ***Цели и задачи***

Целью настоящей работы является получение новых композиционных материалов для FDM-печати на основе высокоэффективного частично кристаллического полиимида в виде Р-ОДФО, модифицированного микро- и наноразмерными углеродными наполнителями, исследование их термофизических, деформационно-прочностных характеристик, внутренней структуры, а также изучение возможности использования этих материалов в медицинских целях, исследуя реакцию организма на их внедрение.

Поставленные задачи исследования:

1. Синтез полиимида и получение композитов с нано- и микронными волокнами на его основе.
2. Исследование полученных композитов с целью выявления оптимальных концентраций наполнителей для FDM-печати.
3. Получение филаментов и печать образцов из разработанных композитов.
4. Изучение влияния различных типов наполнителя на термофизические, механические свойства и структуру напечатанных образцов.
5. Исследование биоинертности напечатанных образцов с различным типом наполнителей и оценка возможности их применения в медицине.

### ***Научная новизна***

- В ходе работы впервые были получены образцы методом FDM-печати из композиционных материалов на основе полиимида Р-ОДФО.

- Исследование напечатанных образцов показало, что введение 1 масс.% приводит к увеличению деформации при разрыве более чем в 3 раза по сравнению с чистым Р-ОДФО и достигает 37%, что превышает показатели всех известных аналогов.
- Не было обнаружено цитотоксического действия композиционных материалов на основе Р-ОДФО на культуру клеток остеосаркомы человека. Кроме того, наблюдалась хорошая клеточная адгезия на поверхности материала, что указывает на биоинертность исследованных композитов.
- Морфологический анализ среза мышечной ткани, окружающей материалы внедренные в организм крысы показал, что несмотря на наличие признаков воспаления спустя 2 недели после внедрения, через 6 месяцев воспалительная реакция отсутствует.

### *Теоретическая и практическая значимость работы*

Так как исследуемый полимер ранее не подвергался переработке с помощью FDM-технологии, к теоретической значимости работы относится определение оптимальных концентраций различных видов наполнителей как нано- так и микронного размера для получения филаментов для FDM-печати. Также было впервые показано, что введение углеродных нановолокон может значительно снижать пористость напечатанных изделий, что является очень важным параметром для изделий, полученных с помощью FDM, влияющим на механические свойства и соответственно на разнообразие возможностей функционального применения.

Практическая значимость данного исследования заключается в том, что изделия, полученные методом FDM-печати из разработанных новых композиционных материалов на основе полиимида Р-ОДФО, обладают высокими механическими характеристикам и могут применяться в различных областях, требующих сохранения своих характеристик в широком диапазоне температур эксплуатации: как при высоких, около 170 °С, так и при очень низких (криогенных) температурах. К тому же, благодаря своему низкому весу по сравнению с

металлами, а также возможности создавать сложные геометрические конструкции с помощью FDM-технологии, данные материалы могут служить заменой некоторым металлическим изделиям в авто- и судостроении, в газовой промышленности, что способствует удешевлению производства, без потери качества.

Сочетание высоких прочностных свойств вместе с показанной биоинертностью полученных композиционных материалов позволяет говорить о потенциальной возможности их применения в области медицины, в том числе для производства костных имплантов после проведения дальнейших исследований.

### ***Методология и методы исследования***

Основой методологии диссертационной работы является системный подход к получению и исследованию композиционных материалов, перерабатываемых методом FDM-печати, а также анализ литературы, описывающий современное состояние изучаемой области. Для оценки термофизических, механических свойств и внутренней структуры материалов были использованы следующие методики с использованием современного лабораторного оборудования: реометрический анализ (Physica MCR301 Anton Paar, Австрия), термогравиметрический анализ (ТГА) (Iris Netzsch TG 209 F1, Германия), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (Netzsch DSC 204 F1Phoenix, Германия), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (Carl Zeiss Supra-55, Германия), разрывная машина (ElectroPuls E1000, США) Биоинертность материалов была исследована с помощью *in vitro* и *in vivo* тестов.

### ***Положения, выносимые на защиту:***

1. Введение 1 масс.% углеродных нановолокон VGCF в полиимидную матрицу обеспечивает снижение пористости напечатанных образцов в 2 раза и увеличивает деформацию до разрушения в 3 раза.
2. Введение 20 масс.% армирующих углеродных волокон приводит к увеличению прочности и модуля упругости напечатанных образцов.
3. Исследование биоинертности разработанных материалов показало, что в *in vitro* испытаниях материалы не оказывают выраженного

цитотоксического действия на культуру клеток человека. Исследования *in vivo* показали, что на коротких сроках наблюдается умеренное асептическое воспаление, но через полгода признаков воспалительной реакции не обнаруживается и материал инкапсулируется.

### ***Личный вклад автора***

Основные результаты данного исследования получены лично автором с использованием экспериментальной базы лаборатории «Полимерные материалы для тканевой инженерии и трансплантологии» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета Петра Великого и лаборатории Механики полимеров и композиционных материалов Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук. Планирование экспериментов и обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. В. Е. Юдиным и с.н.с лаборатории «Полимерные материалы для тканевой инженерии и трансплантологии» Г. В. Вагановым. Такие исследования как ДСК, ТГА, определение вязкости расплавов, СЭМ и испытания *in vitro* были осуществлены коллегами из вышеупомянутых лабораторий. Испытания *in vivo* осуществлялись в Лаборатории экспериментальной травматологии и ортопедии им. Г.И. Гайворонского Национального медицинского исследовательского центра детской травматологии и ортопедии имени Г.И. Турнера. Обработка результатов этих исследований проводилась непосредственно автором, как и анализ остальных данных, а также подготовка результатов к публикациям.

### ***Достоверность результатов***

Достоверность полученных результатов подтверждается их согласованностью, использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования, анализа и статистической обработки полученных результатов и сравнение полученных данных с имеющимися на данный момент литературными источниками.

### ***Апробация результатов диссертационного исследования***

Основные результаты диссертационной работы были представлены на школе-конференции с международным участием для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (г. Москва, 2018 г.), международной конференции для молодых ученых «Modern problems of polymer science», (г. Санкт-Петербург 2018, 2019 г.), международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Микитаевские чтения. (г. Нальчик 2021, 2022 г.)

### ***Публикации***

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базу данных Web of Science и SCOPUS, 5 тезисов докладов.

### ***Содержание работы***

***Во введении*** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также приведена информация об апробации результатов диссертационного исследования.

***В первой главе*** рассмотрено многообразие методов аддитивных технологий, их преимущества и недостатки, а также развитие рынка в последние годы. Описаны используемые материалы различной природы, а также разрабатываемые на их основе композиты. Сделан обзор исследований в области FDM-печати, описывающих применение суперконструкционных термопластов и их модификацию различными типами наполнителей. Также описаны последние достижения касательно применения данной технологии в медицинской отрасли, изучены различные стороны используемых для этого материалов.

***Во второй главе*** описан синтез полиимида Р-ОДФО и получение композиционных материалов на его основе.

В работе были использованы:

Полиимид Р-ОДФО в виде порошка на основе R (1,3-бис(3',4'-дикарбоксифеноксид)диангидридбензола),  $T_m \sim 164^\circ\text{C}$ , (ООО "Теххимпром",

Ярославль, Россия) и диамина ВАРВ (4,4'-бис(4''-аминофенокси)дифенил),  $T_m \sim 198-199^\circ\text{C}$ , (VWR International).

Наполнители:

- VGCF - углеродные нановолокна, полученные методом газофазного осаждения (Pyrograf®-III, США) с наружным диаметром  $\sim 100$  нм и длиной от 20 до 200 мкм.

- CF – дискретные углеродные волокна (Umatex, Россия) диаметром  $\sim 7$  мкм и длиной  $\sim 7$  мм.

Синтез частично кристаллического полиимида на основе резорцинового диангида R (1,3-бис-(3,3',4,4'-дикарбоксифенокси)бензол) и четырехядерного диамина ВАРВ (4,4'-бис(4''-аминофенокси)бифенил) осуществляли методом химической имидизации. На первом этапе происходила поликонденсация резорцинового ангида с диамином в полиамидокислоту (ПАК) в растворе амидного растворителя диметилацетамида (ДМАА) при температуре  $15^\circ\text{C}$ . Для контроля молекулярной массы выдерживалось определенное соотношение диангида к диамину. Мольное соотношение диамина к диангидриду составляло 1 к 0,95. Далее осуществлялась химическая имидизация. Метод химической имидизации включал циклизацию звеньев полиамидокислоты в растворе ДМАА с химическими агентами имидизирующей смеси. Имидизирующая смесь представляла собой свежеприготовленный раствор трех компонентов: уксусного ангида, триэтиламина и бензола. Композицию получали таким образом, чтобы молярное отношение уксусного ангида и триэтиламина к молярному отношению полиамидокислоты составляло 3:1, а молярное отношение бензола к полиамидокислоте соответственно, 1:1. Химическая имидизация полиамидокислоты проводилась при перемешивании в течение 20 минут при температуре  $30^\circ\text{C}$  до появления порошкообразного осадка в растворе. Этот порошкообразный осадок охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через фильтр Шотта и промывали диметилформамидом и петролейным эфиром. Для получения нанокompозита в полученный раствор ПАК вводили необходимое количество частиц VGCF и диспергировали их в растворе ПАК с использованием

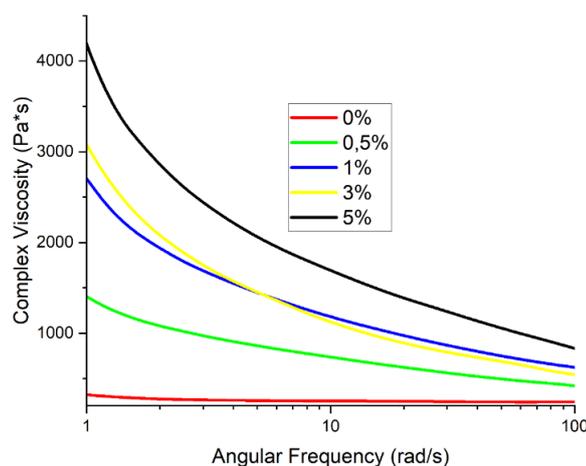
верхнеприводной мешалки в течение 12 часов. Затем полученную суспензию VGCF в растворе ПАК подвергали химической имидизации по аналогии с чистым ПАК. Полученные порошки подвергались вакуумной сушке в течение 2 часов при температуре 220°C. В результате синтеза были получены чистый порошок Р-ОДФО, а также порошки с концентрациями углеродных нановолокон VGCF 0,5%, 1%, 3% и 5% (массовые проценты).

Для получения композита с дискретными углеродными волокнами полиимидный порошок, полученный по методике, описанной выше смешивался с углеродными волокнами в пропорциях, соответствующих исследуемым концентрациям. Перед смешением производилась сушка, как порошка, так и волокон в вакуумной печи при температуре 150 °С в течение 1 суток. Смешивание осуществлялось в двухшнековом микроэкструдере «DSM Xplore MC5» при температуре камеры 370 °С и скорости вращения шнеков 50 об/мин в течение 10 минут для обеспечения более равномерного диспергирования волокна в расплаве. В итоге были получены стренги композитного материала с концентрациями углеволокна (CF) 10%, 20% и 30% (массовые проценты).

Для достижения наиболее равномерной загрузки материала при получении филаментов для FDM-печати все полученные композиты были подвергнуты грануляции. Из чистого Р-ОДФО и нанокомпозитов на его основе были получены стренги согласно методике, описанной ранее. После этого все полученные стренги, включая композиты с дискретным углеволокном были измельчены в лабораторной мельнице до гранул длиной ~1-3 мм и диаметром 1–2 мм.

**Третья глава** посвящена получению и исследованию напечатанных образцов на основе полиимида Р-ОДФО, модифицированного углеродными нановолокнами VGCF. Для начала были исследованы вязкость и термофизические свойства композитов с различными концентрациями VGCF. Вязкость расплава полимера исследовали на реометрической установке Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) в измерительной системе CP25-2 "конус-плоскость" (диаметр 25 мм, угол 2°, зазор между конусом и плоскостью 0,05 мм) при температуре 360 °С. Испытание проводилось в колебательном режиме в диапазоне частот от 100 рад/с до 1 рад/с.

Вязкость является одним из наиболее важных параметров, влияющих на процесс печати FDM. Если вязкость слишком высока, движение расплава может быть затруднено, и его целостность на выходе из сопла также может быть нарушена. Введение частиц VGCF в полимерную матрицу на основе P-ОДФО приводит к увеличению вязкости при уменьшении угловой частоты (Рис. 2). Вязкость повышается с увеличением концентрации VGCF. При угловых частотах около 1 она довольно значительно возрастает, начиная с 1% VGCF, что может быть связано с высокой анизотропией нановолокон. Этот факт указывает на хорошую дисперсность наночастиц в полимерной матрице [38]. При деформациях, подобных тем, которые возникают в процессе печати, вязкость расплава находится в диапазоне, подходящем для высококачественной печати при всех концентрациях, кроме 5% VGCF.



**Рисунок 2.** Зависимость вязкости расплава от угловой частоты для P-ОДФО, модифицированного различными концентрациями VGCF.

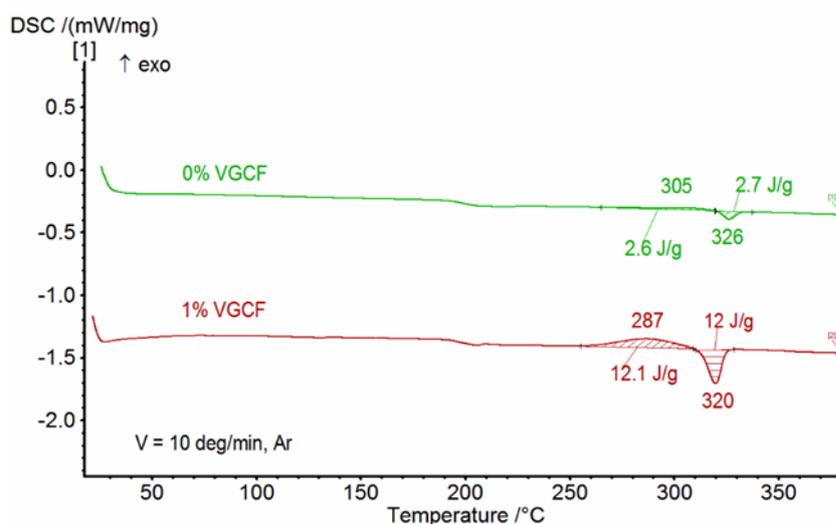
Термический анализ образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе "DSC 204 F1 Phoenix" (NETZSCH, Германия) в инертной среде (аргон), в диапазоне температур от 25 °С до 350 °С при скорости нагрева 10 К/мин. Степень кристалличности образцов P-ОДФО оценивалась по энтальпии плавления  $\Delta H_m$ , рассчитанной ранее для P-ОДФО со степенью кристалличности 100%, которая была равна 90 Дж/г [10]. Для изучения температуры термической деструкции использовали термогравиметрический анализ с использованием устройства TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия). Образец

нагревали в инертной среде (аргон) в диапазоне от температуры от 30 °С до 800 °С со скоростью 10 К/мин.

Согласно исследованию материалов методом ДСК, введение различных концентраций VGCF практически не влияет на температуру стеклования (Табл. 1, Рис. 3). В то же время, с увеличением концентрации VGCF наблюдается значительное увеличение степени кристалличности нанокompозитов и скорости кристаллизации, что наблюдается на кривой ДСК вследствие появления пика кристаллизации (Рис. 3). Все это указывает на то, что углеродные нановолокна действуют как центры кристаллизации полиимида Р-ОДФО [11]. Температуру термической деструкции материалов определяли с помощью метода ТГА. Полученные данные показали, что эти материалы имеют одноступенчатый механизм термического разрушения. В то же время наблюдается резкое увеличение скорости процесса термического разрушения с потерей 5% массы образца. Добавление различных концентраций нановолокон не оказывает существенного влияния на температуру  $\tau_5$ .

Таблица 1. Зависимость термических свойств композитов на основе Р-ОДФО от концентрации VGCF. ( $T_g$  - температура стеклования,  $T_m$  - температура плавления,  $T_{cr}$  - температура кристаллизации,  $\chi$  - степень кристалличности,  $\tau_5$  - температура при потере 5% массы образца)

Образец	$T_g$ , °С	$T_m$ , °С	$T_{cr}$ , °С	$\chi$ , %	$\tau_5$ , °С
Р-ОДФО	201	326	305	2.7	526
Р-ОДФО+0.5%VGCF	201	320	289	3.7	513
Р-ОДФО+1%VGCF	200	320	287	13.3	511
Р-ОДФО+3%VGCF	201	320	287	16.3	510
Р-ОДФО+5%VGCF	200	322	282	23.5	513



**Рисунок 3.** Влияние введения VGCF на фазовые переходы в композитах на основе Р-ОДФО.

Для определения оптимальной концентрации VGCF для последующего производства филаментов а также для сравнительного анализа механических свойств и внутренней структуры, были получены образцы из гранул исследуемых материалов методом литья под давлением. Перед формованием все гранулы сушили в вакуумном термостате при температуре 150 °С в течение 1 суток. Литье под давлением осуществляли с использованием микроэкструзии DSM Xplore MC5 (Xplore, Нидерланды) и микроинжектора DSM Xplore IM5.5 (Xplore, Нидерланды). Образцы были приготовлены в соответствии со следующими параметрами:

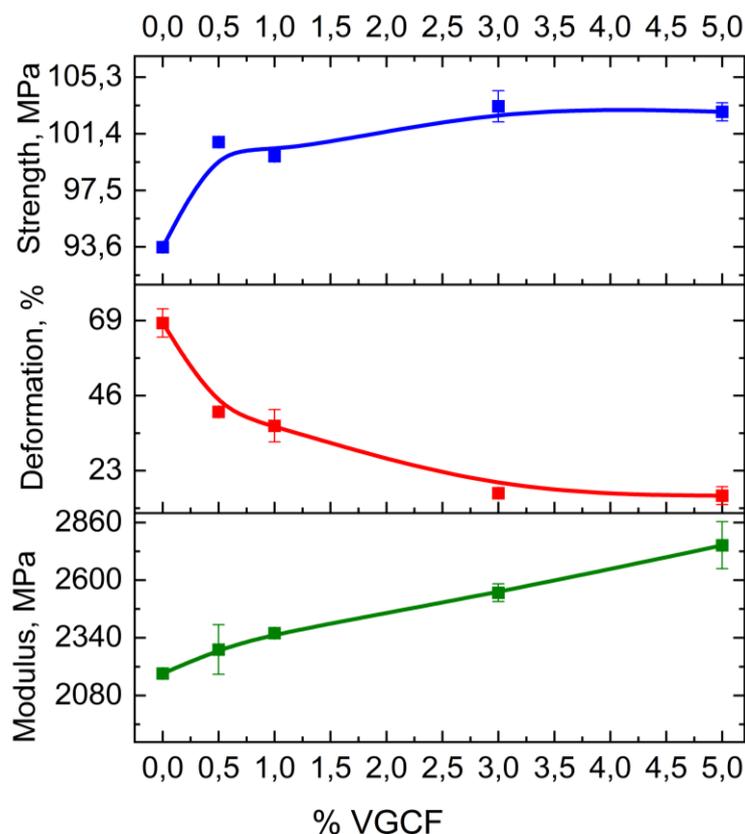
- Чистый Р-ОДФО: температура экструдера 360 °С, скорость шнека 50 об/мин, температура цилиндра 370 °С, температура формы 180 °С, давление 16 бар.
- Р-ОДФО с углеродными нановолокнами VGCF: температура экструдера 360 °С, скорость шнека 50 об/мин, температура цилиндра 370 °С, температура формы 190 °С, давление 16 бар.

Материал охлаждался в пресс-форме в течение примерно 10 секунд. В результате методом литья под давлением были получены образцы в виде «лопатки» шириной 4 мм, толщиной 2 мм и длиной рабочей части 25 мм.

Далее были проведены испытания сформованных образцов на растяжение. Механические свойства полученных образцов исследовали на установке ElectroPuls E1000 (Instron, США). Испытания проводились со скоростью 1 мм/мин. Для измерения механических свойств были испытаны не менее 5 образцов из

каждой серии. По результатам испытаний определяли модуль упругости, прочность на разрыв и деформацию при разрушении образца.

Анализ данных показал, что при введении VGCF прочность и модуль упругости незначительно увеличиваются с увеличением концентрации VGCF, но деформация при разрыве значительно уменьшается (Рис. 4). Образцы с концентрациями 0,5% и 1% VGCF сохраняют около 50% деформации относительно чистого Р-ОДФО, в отличие от 3% и 5%. Поскольку механические характеристики образцов с 0,5% и 1% VGCF оказались довольно близкими, выбор в пользу 1% VGCF был сделан из-за в 3 раза более высокой степени кристалличности (Табл. 1), благодаря присутствию большего количества центров кристаллизации. Этот фактор может быть важен при дальнейших исследованиях кристаллизованных образцов, полученных методом FDM-печати, поскольку этот композит будет легче перевести в кристаллизованное состояние из-за более высокой скорости кристаллизации.



**Рисунок 4.** Зависимость прочности, модуля упругости и деформации до разрушения образцов на основе Р-ОДФО от концентрации VGCF.

Следующим шагом было получение филаментов для FDM-печати. Сначала гранулы композитов подвергались сушке в вакуумной печи при температуре 150 °С в течение 12 часов. Далее гранулы загружались в микроэкструдер DSM Xplore MC5 (Xplore, Нидерланды). После этого происходила вытяжка филамента из расплава с помощью катушки приемного устройства. Филаменты с диаметром 1,6–1,85 мм были получены при следующих параметрах:

- Чистый Р-ОДФО: скорость шнеков 35 об/мин, температура в камере 360 °С, усилие в камере 200 Н, скорость катушки 250
- Р-ОДФО с углеродными нановолокнами: скорость шнеков 35 об/мин, температура в камере 360 °С, усилие в камере 250 Н, скорость катушки 250.

FDM-печать осуществлялась на экспериментальной установке для печати высокотермостойкими пластиками. Были напечатаны образцы в форме “лопатонок” шириной 4 мм, толщиной 2 мм и рабочей длиной 25мм, что соответствует образцам, полученным методом литья под давлением, описанным ранее. Для создания модели было использовано программное обеспечение КОМПАС-3D (АСКОН, Россия). В качестве слайсера для задания параметров печати было использовано программное обеспечение Cura v.4.13.0 (Ultimaker, Нидерланды). Образцы из разных материалов были напечатаны при следующих параметрах: Чистый Р-ОДФО: диаметр сопла: 0,4 мм, температура экструдера: 365 °С, температура платформы построения: 180 °С, температура камеры: 150 °С, скорость печати: 50 мм/сек, толщина слоя: 0,1 мм, направление линий заполнения:  $\pm 45^\circ$ , толщина стенки: 0,4 мм.

Р-ОДФО+1%VGCF: диаметр сопла: 0,4 мм, температура экструдера: 365 °С, температура платформы построения: 180 °С, температура камеры: 150 °С, скорость печати: 50 мм/сек, толщина слоя: 0,1 мм, направление линий заполнения:  $\pm 45^\circ$ , толщина стенки: 0,4 мм.

Образцы были напечатаны с углом раstra  $\pm 45^\circ$ , что является оптимальным направлением для достижения хороших механических свойств для большинства типов испытаний, а также позволяет перекрывать поры, изменяя направление линий.

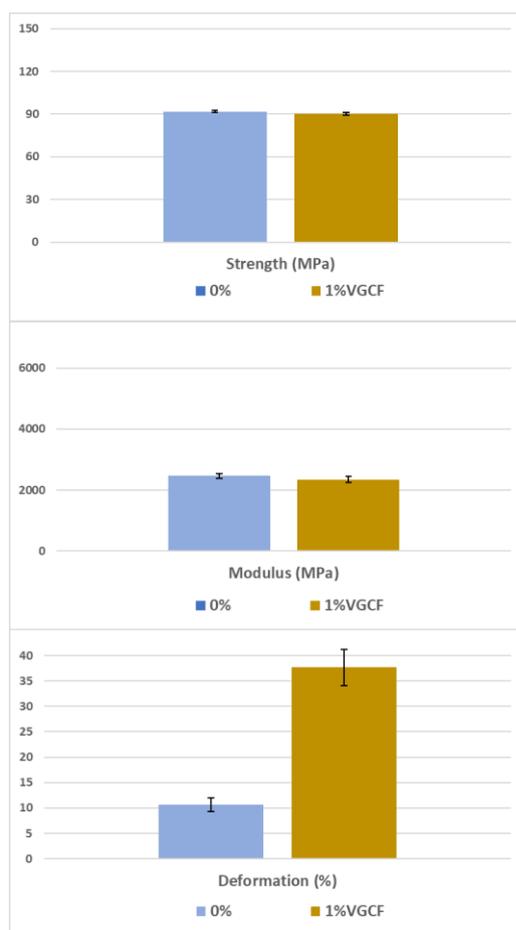
Далее была исследована внутренняя структура напечатанных и отлитых образцов. Пористость образцов исследовали с помощью пикнометрического метода. В капиллярный пикнометр помещали навеску материала и заливали его 96% этанолом при 25 °С. Далее высчитывали объем, занимаемый материалом, как разницу с объемом пикнометра, полностью заполненного этанолом. Непосредственно пористость высчитывалась на основании разниц теоретического и экспериментально определенного объема навески материала по следующей формуле:

$$P = \frac{V_t - \frac{m}{\rho}}{V_t} \times 100\% \quad (1),$$

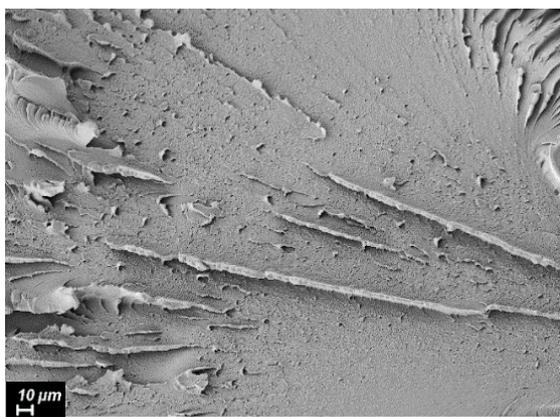
где  $P$  – пористость,  $V_t$  – объем исследуемого образца, установленный пикнометрическим методом;  $\rho$  – плотность материала;  $m$  – масса образца, измеренная на аналитических весах. Микрофотографии поверхности разрушения блочных образцов при различных увеличениях получали на сканирующем электронном микроскопе Supra-55 VP (Carl Zeiss, Германия). Для получения качественной поверхности разрушения образец раскалывали в жидком азоте. Полученные сколы образцов закрепляли специальным проводящим клеем на держателях микроскопа и напыляли тонкий слой платины.

Результаты испытаний на растяжение (Рис. 5) показали, что прочность и модуль упругости напечатанных образцов из чистого Р-ОДФО очень близки к параметрам отлитых образцов (91 и 93 МПа, 2462 и 2179 МПа соответственно). В то же время деформация до разрушения в случае напечатанных образцов не превышает 10,5%, что значительно ниже, чем у образцов, полученных литьем под давлением. Этот факт объясняется наличием пор внутри образца, вызванных послойным нанесением материала (Рис. 8б). FDM-образцы из Р-ОДФО, наполненные 1% VGCF, имеют прочность и модуль упругости, практически идентичные напечатанным образцам из чистого Р-ОДФО. Однако деформация до разрушения почти в 4 раза выше по сравнению с не модифицированным напечатанным образцом, и составляет 37%. Этот эффект, вероятно, вызван

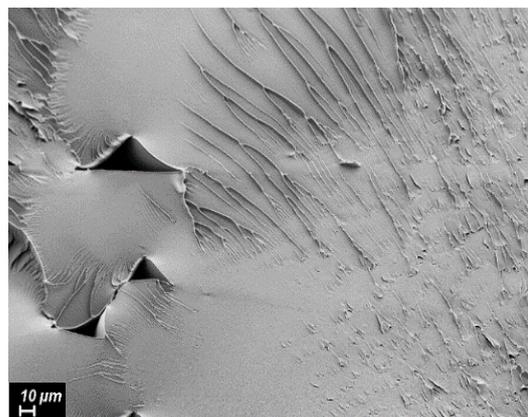
уменьшением пористости и возможным увеличением адгезии между слоями [39]. Анализ СЭМ показал, что пористость в образцах Р-ОДФО с 1% VGCF становится меньше по сравнению с образцами чистого Р-ОДФО (Рис. бв, г), а границы между соседними слоями становятся размытыми (Рис. бг). Для чистого Р-ОДФО поверхность разрушения достаточно гладкая, что является типичной характеристикой хрупкого разрушения (Рис. бб) [40]. При введении 1% VGCF текстура поверхности разрушения напечатанного образца (Рис. бг) становится более грубой, то есть происходит пластическое разрушение. Все это говорит о том, что VGCF эффективно искажает траекторию вершины трещины и увеличивает сложность распространения трещины [41], что приводит к увеличению величины деформации до разрушения в напечатанном образце Р-ОДФО с 1% VGCF по сравнению с чистым образцом Р-ОДФО.



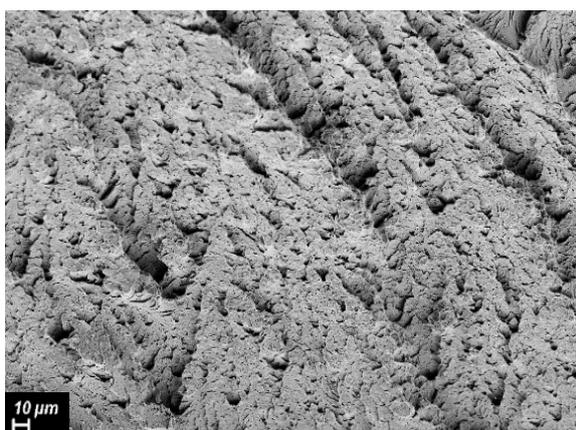
**Рисунок 5.** Механические характеристики напечатанных образцов из чистого Р-ОДФО и модифицированного VGCF.



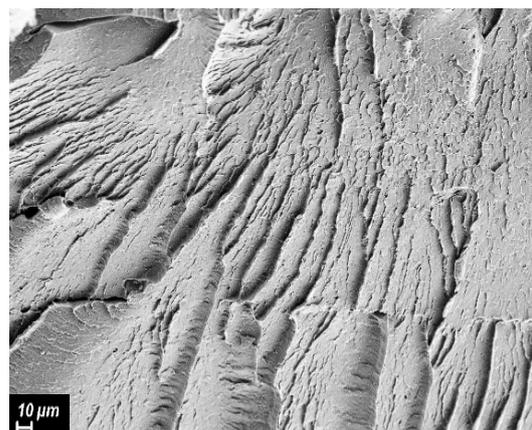
(а)



(б)



(в)



(г)

**Рисунок 6.** СЭМ-изображения поверхности разрушения исследуемых образцов (литье под давлением слева; FDM-печать справа) из: а, б - чистый P-ОДФО; в, г - P-ОДФО+1%VGCF.

Исследование пористости пикнометрическим методом показало, что для всех образцов, полученных методом литья под давлением, пористость едва превышает 2%, в то время как для образцов, полученных методом FDM-печати, пористость для чистого P-ОДФО составляет ~4% (Табл. 2), что приводит к уменьшению деформации напечатанного образца по сравнению с литьем почти в 7 раз. Пористость образца с 1% VGCF составляет всего 1,9%, в то время как деформационные и прочностные свойства сопоставимы с образцами, полученными методом литья под давлением, в частности, напечатанный образец имеет высокую деформацию при разрыве 37%. Можно сделать вывод, что введение VGCF уменьшает количество пор в образце, которые появляются из-за слоистого нанесения материала, что приводит к тому, что деформация до разрушения значительно возрастает.

Таблица 2. Сравнение пористости образцов из композитов на основе Р-ОДФО, полученных методом литья под давлением (IM) и FDM-печати.

Образец	IM	FDM
Р-ОДФО	0.33±0.07%	3.84±0.13%
Р-ОДФО+1% VGCF	1.04±0.05%	1.90±0.09%

Для данных композиционных материалов с углеродными наночастицами деформация до разрушения у напечатанных образцов превосходит все известные аналоги.

В четвертой главе описано получение и исследование напечатанных образцов на основе полиимида Р-ОДФО, модифицированного дискретными армирующими углеродными волокнами.

Введение дискретных углеродных волокон приводит к заметному увеличению вязкости (Рис. 7). При введении 30% CF вязкость расплава достигает 4000 Па·с, что является слишком высоким показателем для высококачественной печати, поскольку наблюдается появление разрывов в струе расплава. Однако для 20% CF значение комплексной вязкости при 10 рад/с не превышает 2000 Па·с, что является приемлемым значением для обработки как методом литья под давлением, так и методом FDM-печати.

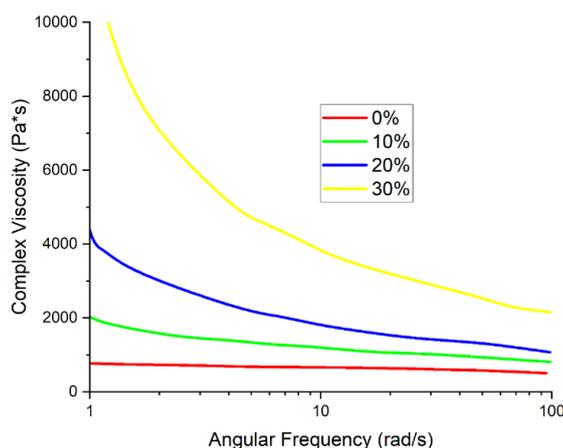


Рисунок 7. Зависимость вязкости расплава от угловой частоты для Р-ОДФО, модифицированного дискретными углеродными волокнами.

Говоря о термофизических характеристиках композита, введение различных концентраций дискретного CF практически не влияет на температуру стеклования (Табл. 3). Также углеродные волокна немного увеличивают степень

кристалличности, однако в меньшей степени, нежели наночастицы. Данные композиты также имеют одноступенчатый механизм термического разрушения. Однако в отличие от VGCF, с введением дискретных углеродных волокон температура термической деструкции повышается из-за большей термической стабильности самих волокон Табл. 3).

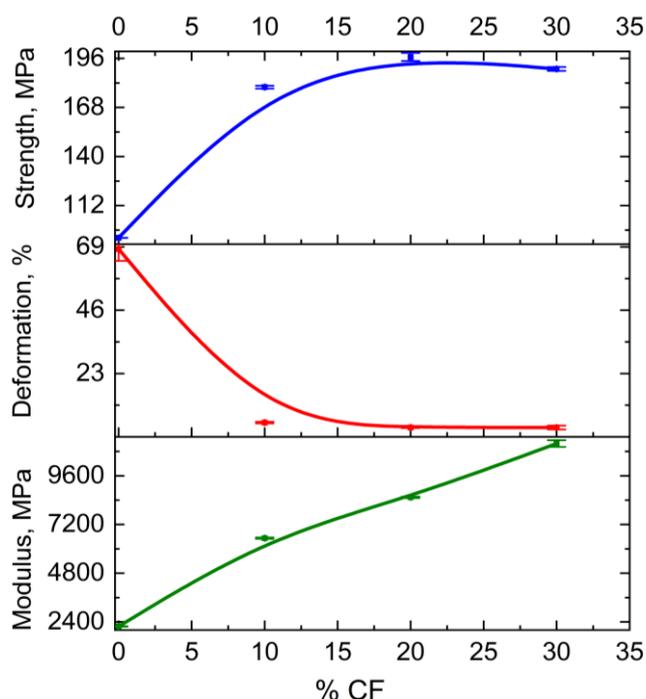
Таблица 3. Зависимость термических свойств композитов на основе Р-ОДФО от концентрации СF. ( $T_g$  - температура стеклования,  $T_m$  - температура плавления,  $T_{cr}$  - температура кристаллизации,  $\chi$  - степень кристалличности,  $\tau_5$  - температура при потере 5% массы образца)

Образец	$T_g$ , °C	$T_m$ , °C	$T_{cr}$ , °C	$\chi$ , %	$\tau_5$ , °C
Р-ОДФО	201	326	305	2.7	526
Р-ОДФО+10%CF	199	320	290	6.5	534
Р-ОДФО+20%CF	199	324	289	6.3	535

Отлитые образцы были получены тем же методом, описанным в третьей главе при следующих параметрах:

- Р-ОДФО с дискретным углеродным волокном: температура экструдера 370 °C, скорость шнека 50 об/мин, температура цилиндра 380 °C, температура формы 190 °C, давление 16 бар.

Введение дискретного углеродного волокна приводит к заметному увеличению прочности и модуля упругости исследуемых образцов, в то время как деформация до разрушения снижается более чем в 10 раз, начиная с 10% CF (Рис. 8). Образец с 30% CF имеет аналогичную прочность и больший модуль упругости, чем образец с 20%, но из-за высокой вязкости расплава этого композита (Рис. 7) выбор был сделан в пользу Р-ОДФО с 20% CF.



**Рисунок 8.** Зависимость прочности, модуля упругости и деформации до разрушения образцов на основе Р-ОДФО от концентрации CF.

Филамент из Р-ОДФО с 20% CF был получен при условиях:

- Р-ОДФО с дискретным углеродным волокном: скорость шнека 50 об/мин, температура камеры 370 °С, усилие в камере 350 Н, скорость намотки 150.

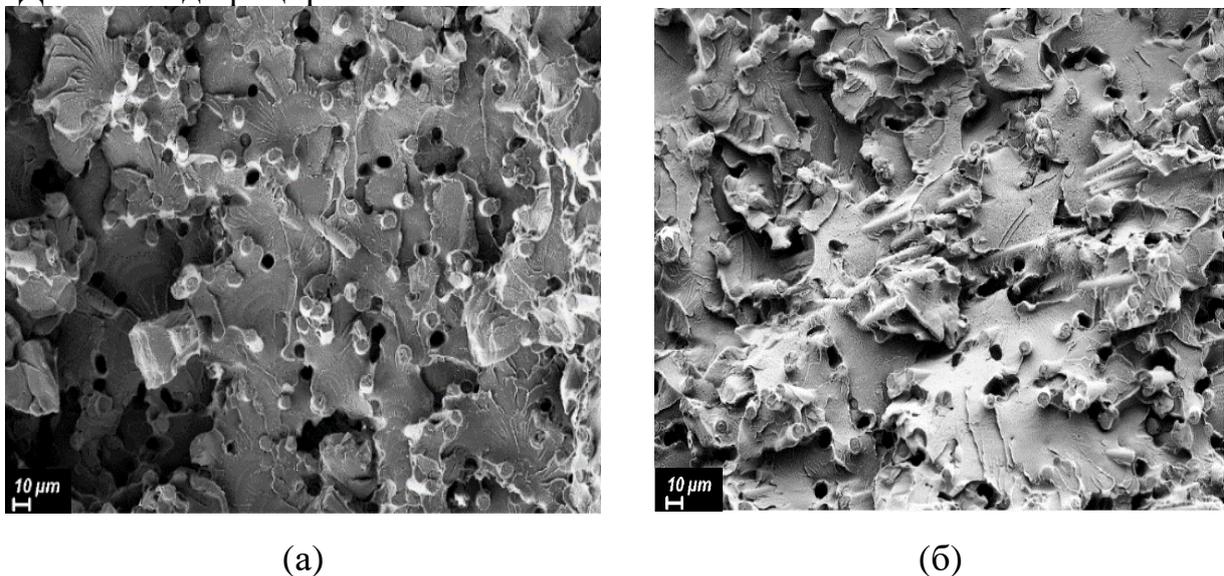
FDM-печать осуществлялась при следующих параметрах:

- Р-ОДФО + 20% CF: диаметр сопла 0,4 мм, температура экструдера 380 °С, температура рабочей платформы 180 °С, температура камеры 150 °С, скорость печати 50 мм/сек, толщина слоя 0,1 мм, угол раstra ± 45°, толщина стенки 0,4 мм.

Испытания на растяжение показали, что образцы, изготовленные из Р-ОДФО, модифицированного дискретным углеволокном, в свою очередь, обладают низкой деформацией, но в то же время их прочность увеличивается почти на 50%, а модуль упругости в 2,5 раза выше по сравнению с чистым Р-ОДФО (Рис. 9). На изображениях поверхности разрушения видно, как волокна выстраиваются вдоль направления укладки полимерной нити под углом 45°, что обеспечивает армирующий эффект (Рис. 10б).



**Рисунок 9.** Механические характеристики напечатанных образцов из чистого Р-ОДФО и модифицированного CF.



**Рисунок 10.** СЭМ-изображения поверхности разрушения исследуемых образцов (литье под давлением слева; печать FDM справа) из Р-ОДФО+20%CF.

При 20% CF пористость напечатанного образца составляет ~5% (Табл. 4). В этом случае включение жестких углеродных волокон приводит к серьезному снижению деформации и увеличению модуля упругости.

Таблица 4. Сравнение пористости образцов из композитов на основе P-ОДФО, полученных методом литья под давлением (IM) и FDM-печати.

Образец	IM	FDM
P-ОДФО	0.33±0.07%	3.84±0.13%
P-ОДФО+20%CF	2.13±0.11%	5.27±0.15%

Подводя итог, можно сказать, что по прочностным характеристикам для FDM-печати композиты на основе P-ОДФО с дискретным углеродным волокном превосходят материалы на основе PEEK и ULTEM с дискретными армирующими волокнами.

**В пятой главе** исследуется биоинертность разработанных материалов. Изучение биоинертности осуществлялось с помощью *in vitro* и *in vivo* тестов.

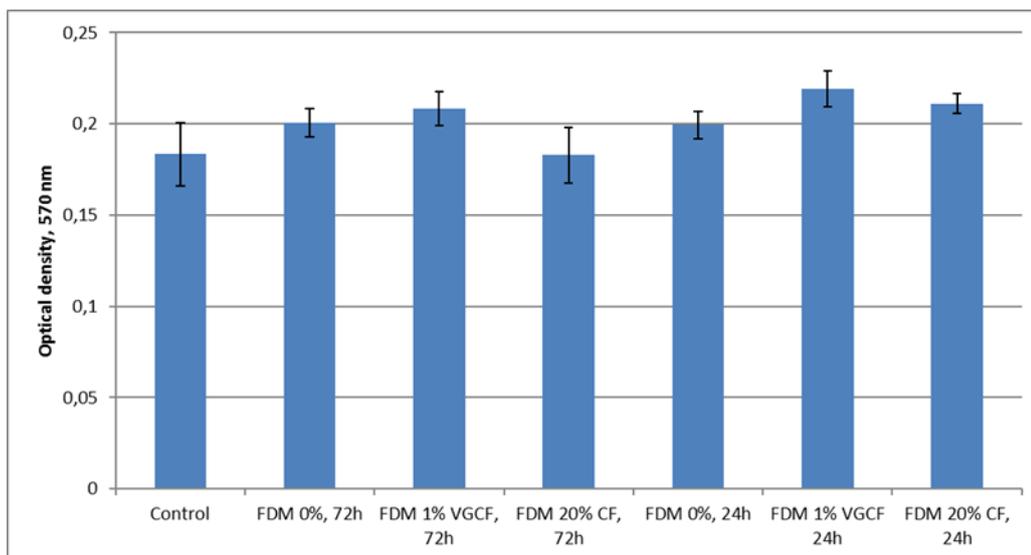
В качестве испытания *in vitro* был выбран МТТ-тест с использованием клеточных линий MG63 остеосаркомы человека. Клетки культивировались в CO<sub>2</sub>-инкубаторе при 37 °С в увлажненной атмосфере, содержащей воздух и 5% CO<sub>2</sub> в питательной среде EMEM (Dulbecco's modified Eagl's medium; Gibco), содержащей 1% незаменимых аминокислот, 10% (об/об) термический инактивированную фетальную бычью сыворотку (FBS; HyClone, США), 1% L-глутамин, 50 Ед/мл пенициллина и 50 мкг/мл стрептомицина. Для эксперимента образцы в виде дисков диаметром 11 мм, полученные методом FDM-печати заливали 2 мл полной питательной среды и инкубировали в течение 1 и 3 суток. Для оценки цитотоксичности клетки в количестве 5,0×10<sup>3</sup> клеток/100мкл/лунку высевали в 96-луночных планшетах и культивировали в течение 24 ч для их прикрепления. Затем добавляли 100 мл среды и после инкубировали в течение 72 ч. По окончании инкубационного периода среду удаляли и вносили 50 мкл/лунку среды EMEM с МТТ (0,1 мг/мл). Клетки инкубировали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе в течение 2 ч при 37 °С. После удаления надосадочной жидкости, образованные метаболически жизнеспособными клетками кристаллы формазана растворяли в диметилсульфоксиде (50 мкл/лунку) и измеряли оптическую плотность при 570 нм на планшетном спектрофотометре.

Адгезию клеток к поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra-55 (Carl Zeiss, Германия). Перед помещением

образцов в камеру микроскопа на их поверхность был нанесен тонкий проводящий слой платины. Ускоряющее напряжение составляло 3–5 кВ.

Материалы, которые будут находиться в непосредственном контакте с живой тканью, не должны оказывать негативного воздействия на организм, с которым они будут взаимодействовать. Воздействие токсичных материалов может привести к необратимому повреждению или даже гибели клеток. Клетки, взаимодействующие с тестируемым материалом, не должны изменять свой нормальный цикл функционирования, а также не должна нарушаться их пролиферация. В свою очередь, материалы, которые планируется использовать для имплантации, должны обеспечивать хорошее приращение и рост клеток на их поверхности.

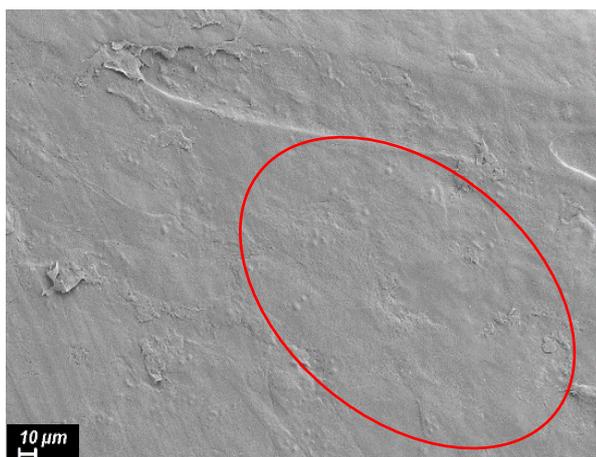
Инкубация клеток на напечатанных образцах из чистого Р-ОДФО показала, что этот материал не оказывает выраженного цитотоксического действия на культуру клеток остеосаркомы человека. В то же время при сравнении оптических плотностей растворов формазана между уровнями пролиферативной активности клеток, инкубированных как на чистом Р-ОДФО, так и на Р-ОДФО, модифицированном различными наполнителями, статистически существенной разницы выявлено не было (Рис. 11). На фотографиях СЭМ, где культура клеток была зафиксирована через сутки после высевания (Рис. 12), видно, что клетки хорошо распределены по поверхности образца. Это обстоятельство указывает на то, что материал не обладает выраженным токсическим действием, а свойства поверхности образцов благоприятны для адгезии и пролиферации клеток остеосаркомы человека.



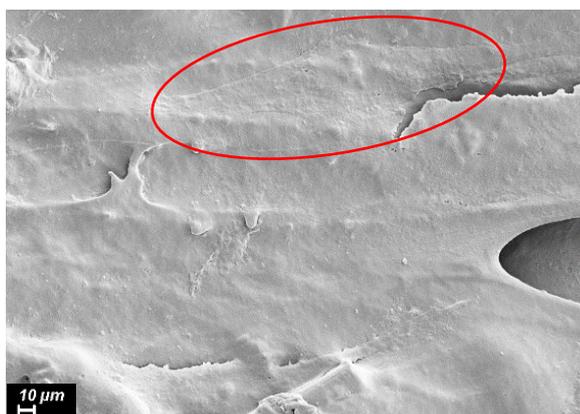
**Рисунок 10.** Сравнительная характеристика оптической плотности растворов формазана, полученных с исследуемых образцов.



(a)



(б)



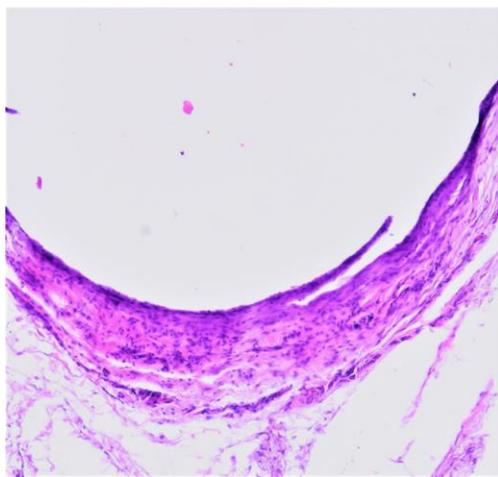
(в)

**Рисунок 11.** СЭМ клеток спустя 1 сутки после посева на поверхности образцов, полученных FDM-методом из а) чистого P-ОДФО, б) P-ОДФО+1%VGCF, в) P-ОДФО+20%CF

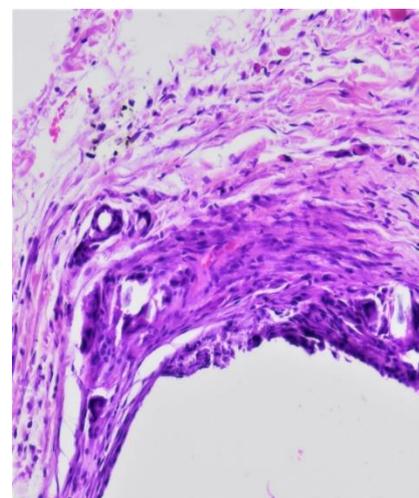
Испытания *in vivo* проводились путем имплантации полученных материалов в ягодичную мышцу крыс. Экспериментальная часть работы выполнена на 28 самцах крыс линии Wistar–Kyoto массой 230–250 г. Все манипуляции с животными осуществлялись в условиях полной анестезии в асептических условиях. Для наркотизации животных применялась смесь тилетамина гидрохлорида и золазепама гидрохлорида (Золетил 100). Расчет дозировки для каждого животного был индивидуальным, применялась дозировка 15 мг/кг веса животного и в среднем составляла 3,75 мг, разведенного в прилагаемой к препарату воде для инъекций. Наркотизация проводилась путем внутримышечной инъекции. Все образцы имплантировались животным на сроки в 2 недели и 6 месяцев. Все животные содержались в условиях вивария Лаборатории экспериментальной травматологии и ортопедии им. Г.И. Гайворонского, Национального медицинского исследовательского центра детской травматологии и ортопедии имени Г.И. Турнера при свободном доступе к воде и пище, на одинаковом пищевом рационе в соответствии с нормами содержания лабораторных животных. Отбор образцов производился при одновременном выводе животных из эксперимента путем внутривенной инъекции 2 мл лидокаина, производимой в условиях полной анестезии животного. Исследуемые образцы с участком окружающих тканей фиксировались в 10% растворе нейтрального формалина с последующей проводкой через спирты восходящей концентрации

(30%, 50%, 70%, 96%, 100%) и заливкой в парафин. Парафиновые срезы окрашивались гематоксилином и эозином, после чего направлялись в гистологическую лабораторию.

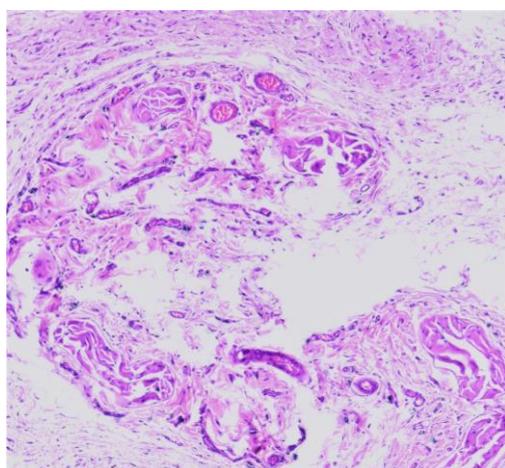
По результатам морфологического анализа видно, что через 2 недели после имплантации для всех исследуемых материалов определялось умеренное асептическое воспаление в капсуле вокруг имплантата, представленное в основном макрофагами и фибробластами. Гигантские многоядерные клетки инородных тел (ГМКИТ) отсутствуют. Капсула толстая, внутренняя ее поверхность гладкая, состоит в основном из плотно лежащих коллагеновых волокон, фибробластов и фиброцитов (Рис. 12), заселена преимущественно макрофагами и фиброцитами. Сосуды в капсуле расширены, полнокровны.



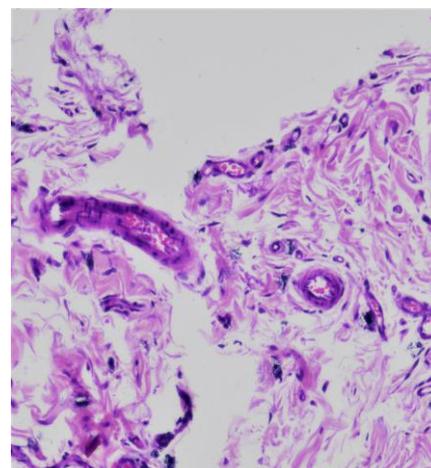
(a)



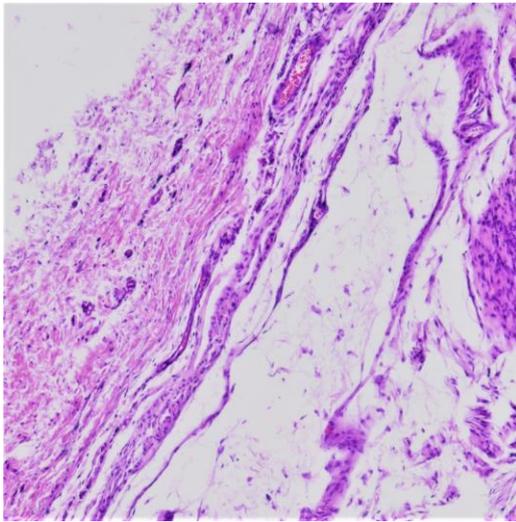
(б)



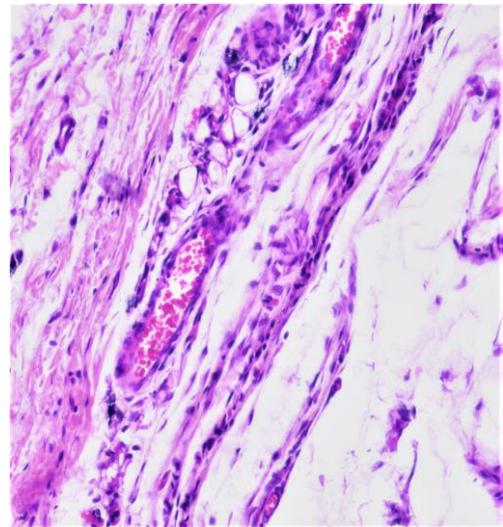
(в)



(г)



(д)

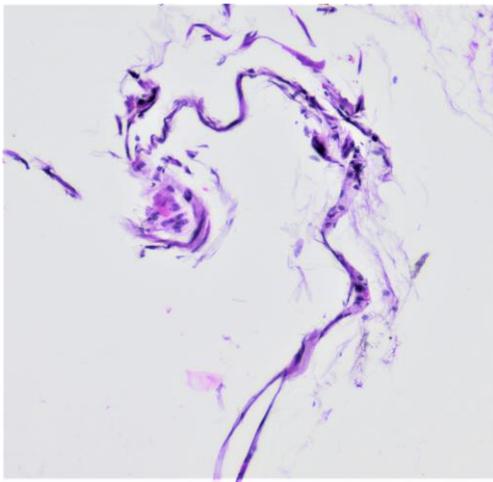


(е)

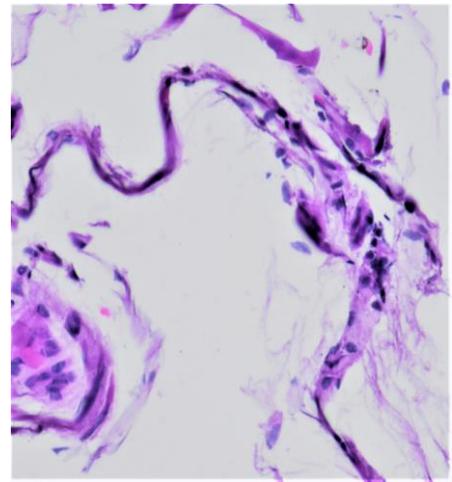
**Рисунок 12.** Снимок гистологических препаратов мышечной ткани, в которые были вшиты образцы из исследуемых материалов спустя 2 недели после имплантации: а,б - чистый Р-ОДФО; в,г - Р-ОДФО+1%VGCF; д,е - Р-ОДФО+20%CF. Окраска: гематоксилином и эозином. Увеличение: слева - х40, справа - х100.

Через 6 месяцев после имплантации вокруг материалов не обнаружено признаков воспалительной реакции. Капсула на месте имплантата тонкая, состоит из плотно лежащих коллагеновых волокон, фибробластов и фиброцитов. ГМКИТ отсутствуют (Рис. 13). Капсула на месте имплантата инфильтрирована макрофагами, тучными клетками.

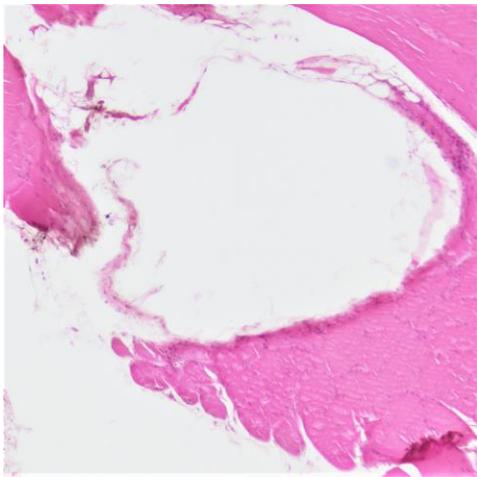
Полученные предварительные данные свидетельствуют о том, что исследуемые материалы при имплантации склонны к инкапсуляции, при этом минимальный ответ прилежащих тканей на исследуемые материалы позволяет предположить потенциальную возможность применения данных материалов в эндопротезировании.



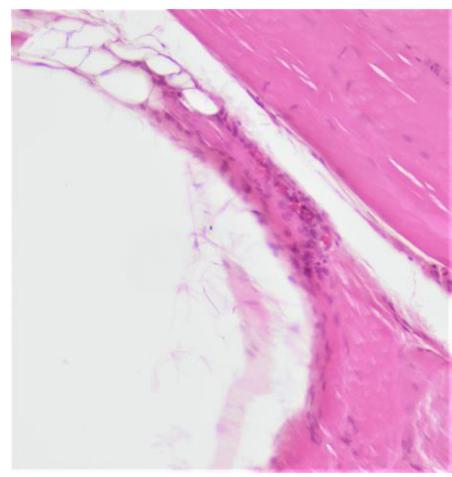
(a)



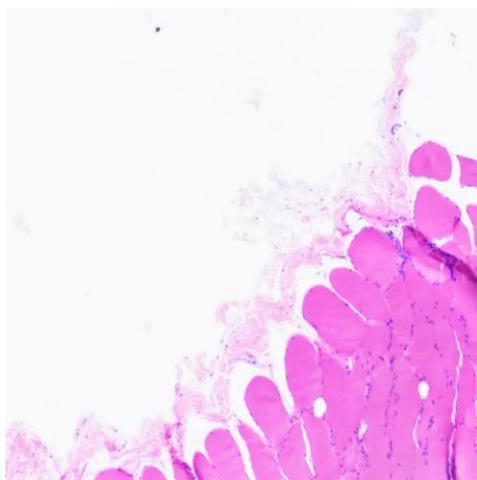
(б)



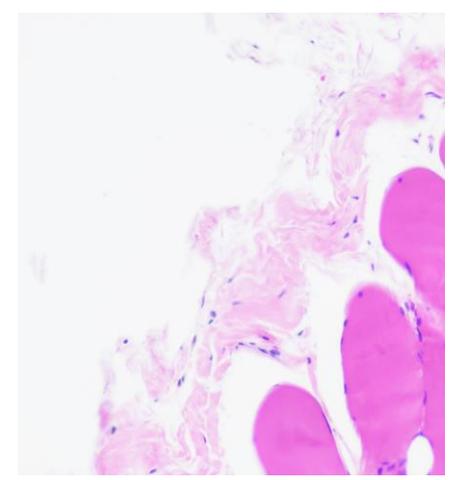
(в)



(г)



(д)



(е)

**Рисунок 13.** Снимок гистологических препаратов мышечной ткани, в которые были вшиты образцы из исследуемых материалов спустя 6 месяцев после имплантации: а,б - чистый Р-ОДФО; в,г - Р-ОДФО+1%VGCF; д,е - Р-ОДФО+20%CF. Окраска: гематоксилином и эозином. Увеличение: слева - х40, справа - х100.

## **Заключение**

По результатам работы были сформулированы следующие выводы:

1. Были синтезированы и получены композиционные материалы на основе полиимида Р-ОДФО.
2. Исследование вязкостных, термических и механических характеристик полученных материалов позволило определить оптимальные концентрации для каждого типа наполнителя – 1 масс.% для VGCF и 20 масс.% для CF.
3. На основе этих композитов были получены филаменты и напечатаны образцы с помощью FDM-технологии.
4. Было показано, что введение VGCF снижает пористость напечатанных образцов, за счет чего возрастает деформация до разрушения. Введение CF увеличивает прочность и модуль упругости, благодаря армирующему эффекту волокон.
5. *In vivo* и *in vitro* тесты показали что полученные материалы не оказывают ярко выраженного цитотоксического действия на ткани организма, что позволяет говорить об их биоинертности.

Благодаря высоким прочностным характеристикам при внедрении дискретных углеродных волокон и высокой деформации при внедрении углеродных нановолокон, а также отсутствию цитотоксического воздействия на протяжении длительного времени, разработанные биосовместимые композитные материалы для FDM могут широко использоваться как в различных отраслях промышленности, так и в медицине.

### **Список опубликованных работ**

***Статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Scopus):***

1. Polyakov I. V. et al. Development and Processing of New Composite Materials Based on High-Performance Semicrystalline Polyimide for Fused Filament Fabrication (FFF) and Their Biocompatibility // Polym. 2022, Vol. 14, Page 3803. 2022. Т. 14. № 18. С. 3803.

2. Polyakov I. V. et al. Study of Polyetherimide and Its Nanocomposite 3D Printed Samples for Biomedical Application // Polym. Sci. - Ser. A. 2020. T. 62. № 4. С. 337–342.
3. Polyakov I. V. et al. Investigation of Properties of Nanocomposite Polyimide Samples Obtained by Fused Deposition Modeling // Mech. Compos. Mater. 2018. T. 54. № 1. С. 33–40.

***Тезисы конференций:***

1. И. В. Поляков, Г. В. Ваганов, В. Е. Юдин, Е. М. Иванькова, Е. Н. Попова, В. Ю. Елоховский. Получение и исследование полиимидных композиционных материалов с применением аддитивных технологий// VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (7–12 октября, 2018, Москва, Россия). С. 203.
2. Polyakov I., Vaganov G., Yudin V., Ivan'kova E., Popova E., Elokhovskiy V. Additive Technologies And Characterization Of Polyetherimide Modified With Carbon And Glass Fibers// 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE» (12-14 November, 2018, Saint-Petersburg, Russia). P. 85
3. Polyakov I., Vaganov G., Yudin V., Ivan'kova E., Popova E., Elokhovskiy V. Investigation Of Structure And Mechanical Properties Of 3d-Printed Semicrystalline Polyimide// 15th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE» (28-31 October, 2019, Saint-Petersburg, Russia). P. 112
4. И. В. Поляков, Г. В. Ваганов, В. Е. Юдин, Е. М. Иванькова, Е. Н. Попова, В. Ю. Елоховский. Исследование структуры и свойств материала, полученного методом FDM-печати, на основе частично кристаллического полиимида// XVII Международная научно-практическая конференция «Новые Полимерные композиционные

материалы. Микитаевские чтения» (5–10 июля, 2021, поселок Эльбрус, Россия). С. 187

5. И. В. Поляков, Г. В. Ваганов, А. Л. Диденко, Е. Н. Попова, Ю. А. Нащекина, Е. М. Иванькова, В. Ю. Елоховский, В. Е. Юдин. Разработка и исследование композиционных материалов на основе частично кристаллического полиимида для FDM-печати// XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые Полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (4–9 июля, 2022, поселок Эльбрус, Россия).

### Список литературы

1. Wendel B. et al. Additive processing of polymers // *Macromol. Mater. Eng.* 2008. Vol. 293, № 10. P. 799–809.
2. Ngo T.D. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // *Compos. Part B Eng.* Elsevier, 2018. Vol. 143. P. 172–196.
3. Tao Y. et al. A review on voids of 3D printed parts by fused filament fabrication // *J. Mater. Res. Technol.* Elsevier, 2021. Vol. 15. P. 4860–4879.
4. Wang X. et al. Effect of Porosity on Mechanical Properties of 3D Printed Polymers: Experiments and Micromechanical Modeling Based on X-ray Computed Tomography Analysis // *Polym.* 2019, Vol. 11, Page 1154. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 11, № 7. P. 1154.
5. 3D Printing High-Strength Carbon Composites Using PEEK, PAEK | [designnews.com](https://www.designnews.com) [Electronic resource]. URL: <https://www.designnews.com/design-hardware-software/3d-printing-high-strength-carbon-composites-using-peek-paek> (accessed: 31.08.2022).
6. Acquah S.F.A. et al. Carbon Nanotubes and Graphene as Additives in 3D Printing // *Carbon Nanotub. - Curr. Prog. their Polym. Compos.* IntechOpen, 2016.
7. Penumakala P.K., Santo J., Thomas A. A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites // *Compos. Part B Eng.* Elsevier, 2020. Vol. 201. P. 108336.

8. Ha C.-S., Anu S., Mathews G. Polyimides and High Performance Organic Polymers // *Adv. Funct. Mater.* Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. P. 1–36.
9. Richardson R.R., Miller J.A., Reichert W.M. Polyimides as biomaterials: preliminary biocompatibility testing // *Biomaterials.* Elsevier, 1993. Vol. 14, № 8. P. 627–635.
10. Vaganov G. et al. Development of new polyimide powder for selective laser sintering // *J. Mater. Res.* 2019 3416. Springer, 2019. Vol. 34, № 16. P. 2895–2902.
11. Vaganov G. et al. Effect of Carbon Nanoparticles on the Structure and Properties of Melt-Extruded R-BAPB Polyimide Fibers // *Fibers Polym.* 2022 233. Springer, 2022. Vol. 23, № 3. P. 611–616.
12. Pegoretti A., Dorigato A. Polymer Composites: Reinforcing Fillers // *Encycl. Polym. Sci. Technol.* John Wiley & Sons, Ltd, 2019. P. 1–72.
13. Pratama J. et al. A Review on Reinforcement Methods for Polymeric Materials Processed Using Fused Filament Fabrication (FFF) // *Polymers (Basel).* Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2021. Vol. 13, № 22.
14. Stansbury J.W., Idacavage M.J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities // *Dent. Mater.* Elsevier, 2016. Vol. 32, № 1. P. 54–64.
15. Christ S. et al. Fiber reinforcement during 3D printing // *Mater. Lett.* North-Holland, 2015. Vol. 139. P. 165–168.
16. Harikrishnan U., Soundarapandian S. Fused Deposition Modelling based Printing of Full Complement Bearings // *Procedia Manuf.* Elsevier, 2018. Vol. 26. P. 818–825.
17. Nune K.C. et al. Osteoblast cellular activity on low elastic modulus Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy // *Dent. Mater.* Elsevier, 2017. Vol. 33, № 2. P. 152–165.
18. Deng Y. et al. Nano-hydroxyapatite reinforced polyphenylene sulfide biocomposite with superior cytocompatibility and in vivo osteogenesis as a novel orthopedic implant // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 1. P. 559–573.

19. Mai Y.W., Yu Z.Z. Polymer nanocomposites // Polymer Nanocomposites. Elsevier Ltd, 2006. 1–594 p.
20. Wang X. Processing and Characterization of Multifunctional Thermoplastic Nanocomposite Films // Electron. Theses Diss. 2014.
21. Hegde M. et al. SWCNT induced crystallization in amorphous and semi-crystalline poly(etherimide)s: Morphology and thermo-mechanical properties // Polymer (Guildf). Elsevier, 2014. Vol. 55, № 16. P. 3746–3757.
22. Polyakov I. V. et al. Investigation of Properties of Nanocomposite Polyimide Samples Obtained by Fused Deposition Modeling // Mech. Compos. Mater. Springer New York LLC, 2018. Vol. 54, № 1. P. 33–40.
23. Bilkar D., Keshavamurthy R., Tambrallimath V. Influence of carbon nanofiber reinforcement on mechanical properties of polymer composites developed by FDM // Mater. Today Proc. Elsevier, 2021. Vol. 46. P. 4559–4562.
24. Shofner M.L. et al. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling // J. Appl. Polym. Sci. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Vol. 89, № 11. P. 3081–3090.
25. Sezer H.K., Eren O. FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nanocomposite parts with enhanced mechanical and electrical properties // J. Manuf. Process. Elsevier, 2019. Vol. 37. P. 339–347.
26. Seymour R.B. The Role of Fillers and Reinforcements in Plastics Technology // <http://dx.doi.org/10.1080/03602557608063110>. Taylor & Francis Group , 2006. Vol. 7, № 1. P. 49–79.
27. Wang X. et al. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective // Compos. Part B Eng. Elsevier, 2017. Vol. 110. P. 442–458.
28. Tekinalp H.L. et al. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing // Compos. Sci. Technol. Elsevier, 2014. Vol. 105. P. 144–150.
29. Han X. et al. Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites Based on 3D-Printing Technology for Orthopedic and Dental Applications // J. Clin. Med. J Clin Med, 2019. Vol. 8, № 2.
30. Wang P. et al. Preparation of short CF/GF reinforced PEEK composite filaments

- and their comprehensive properties evaluation for FDM-3D printing // *Compos. Part B Eng.* Elsevier, 2020. Vol. 198. P. 108175.
31. Ning F. et al. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling // *Compos. Part B Eng.* Elsevier, 2015. Vol. 80. P. 369–378.
  32. World's First Jet-Powered, 3D Printed UAV Tops 150 MPH - Stratasys [Electronic resource]. URL: <https://www.stratasys.com/en/resources/blog/aurora-uav-3d-printing/> (accessed: 07.09.2022).
  33. Dua R. et al. Applications of 3D-Printed PEEK via Fused Filament Fabrication: A Systematic Review // *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 4046. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 13, № 22. P. 4046.
  34. Peng T.Y. et al. In Vitro Assessment of the Cell Metabolic Activity, Cytotoxicity, Cell Attachment, and Inflammatory Reaction of Human Oral Fibroblasts on Polyetheretherketone (PEEK) Implant–Abutment // *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 2995. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 13, № 17. P. 2995.
  35. Qin W. et al. Mechanical properties and cytotoxicity of hierarchical carbon fiber-reinforced poly (ether-ether-ketone) composites used as implant materials // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* Elsevier, 2019. Vol. 89. P. 227–233.
  36. Lethaus B. et al. Cranioplasty with Customized Titanium and PEEK Implants in a Mechanical Stress Model // <https://home.liebertpub.com/neu>. Mary Ann Liebert, Inc. 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA , 2012. Vol. 29, № 6. P. 1077–1083.
  37. Polyakov I. V. et al. Study of Polyetherimide and Its Nanocomposite 3D Printed Samples for Biomedical Application // *Polym. Sci. - Ser. A.* Pleiades Publishing, 2020. Vol. 62, № 4. P. 337–342.
  38. Huang Y.Y., Ahir S. V., Terentjev E.M. Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* American Physical Society, 2006. Vol. 73, № 12. P. 125422.
  39. Chen Q. et al. Improved bond strength, reduced porosity and enhanced mechanical properties of 3D-printed polyetherimide composites by carbon nanotubes //

- Compos. Commun. Elsevier, 2022. Vol. 30. P. 101083.
40. Yue Z., Yu M.Y., Lan X. Study on Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composite Prepared by In Situ Polymerization // Adv. Mater. Res. Trans Tech Publications Ltd, 2013. Vol. 750–752. P. 132–135.
  41. Zhou Y., Jeelani M.I., Jeelani S. Development of photo micro-graph method to characterize dispersion of CNT in epoxy // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2009. Vol. 506, № 1–2. P. 39–44.